

2013 年度 修士論文要旨

第一原理計算を用いた ZnS:Mn^{2+} バルク及びナノクラスターの 電子状態解析

関西学院大学大学院理工学研究科
化学専攻 小笠原研究室 軍司 隆友己

【緒言】

ZnS:Mn^{2+} 蛍光体は、ディスプレイデバイスや蛍光試薬として応用が期待されており、多数の基礎、応用研究が報告されている。 Mn^{2+} のイオン半径 0.8 \AA は、 Zn^{2+} のイオン半径 0.74 \AA に近く、同じ電荷を持っているため、 Zn^{2+} と Mn^{2+} の半径と原子価のマッチングによって高い溶解度を持つことが知られている¹⁾。しかしながら、現在に至るまで、 ZnS:Mn^{2+} 蛍光体の発光メカニズムに関しては、蛍光量子収率やドープしたイオンの発光寿命などの不明な点や不確かな結果が数多く存在している。これは、ナノクラスター中の不純物の位置が、全体の粒子の光物性に深く影響し、不純物イオンの蛍光メカニズムがより複雑になるためである。そのため、どのようなクラスターモデルが正しいかを判断するためには、より多くの実験結果を必要とするのが現状である。しかし、将来の新規材料の開発と発展のためには、結晶構造とドーパントイオンのエネルギー準位の関係に対する理解を深める事が重要であり、それらを理解することによって、単分散させるためのより簡単で単純な合成方法を見つけることが出来、ナノクラスター表面の性質を上手く説明できるという報告もなされている²⁾。本研究では、これまでに報告されてきた結果を踏まえ、第一原理計算手法を用いて、 ZnS:Mn^{2+} 蛍光体のクラスターモデルとエネルギー準位の関係について研究を行った。

【計算手法】

ZnS:Mn^{2+} ナノクラスターの安定構造を調べるために、図1の置換型構造と内包型構造の2つのモデルを考えた。置換型モデル ($\text{Zn}_{13}\text{S}_{14}:\text{Mn}$) では、一つの Zn を一つの Mn で置き換えた。内包型モデル ($\text{Zn}_{14}\text{S}_{14}:\text{Mn}^{2+}$) では、籠型の安定化したモデルの内側に Mn^{2+} を一つ配置した。 $\text{Zn}_{13}\text{S}_{14}:\text{Mn}^{2+}$ ナノクラスターの場合、置換する Zn のサイトは14箇所存在する。そのサイト全てに①~⑭の番号を付け、番号順にそれぞれのサイトの Mn を置換したモデルについて、構造最適化計算を行った。内包型モデルでは、系の中心位置に Mn^{2+} 原子を配置して構造最適化計算を行った。原子を変えた場合にどのような結果になるかを調べるため、同様の計算を Mn の代わりに Cu をドープした $\text{Zn}_{14}\text{S}_{14}:\text{Cu}^{2+}$ についても行った。

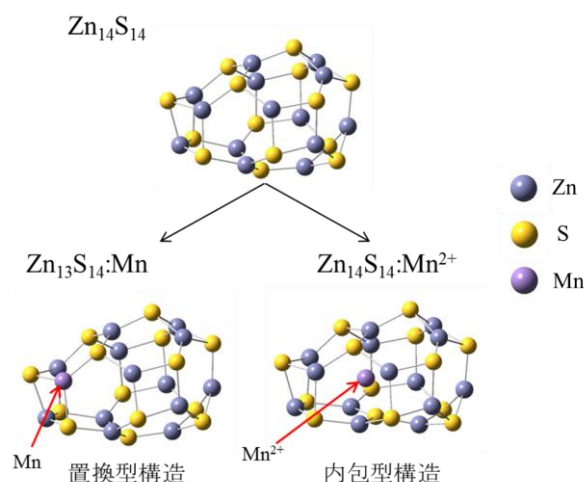


図1 $\text{Zn}_{14}\text{S}_{14}$ ナノクラスターと $\text{Zn}_{14}\text{S}_{14}:\text{Mn}^{2+}$
ナノクラスター計算モデル

【結果と考察】

まず、置換型モデルの結果について考察し、交換相関ポテンシャルによる影響について考えた。図2の左図と右図を比較する事で、Mn サイト番号に対する固溶エネルギーの傾向を見つけることは出来なかった。しかし、同様の比較を $\text{Zn}_{13}\text{S}_{14}\text{:Cu}$ 固溶エネルギーについて行くと、Cu サイト番号に対する固溶エネルギーに類似した傾向が見られた。

次に、内包型モデルについて考察を行い、束縛エネルギーと固溶エネルギーそれぞれに対して、不純物がイオンの場合と原子の場合を考えた。

$\text{Zn}_{14}\text{S}_{14}\text{:Mn}$ と $\text{Zn}_{14}\text{S}_{14}\text{:Mn}^{2+}$ に関する図3の束縛エネルギーを見ると、交換相関ポテンシャルに関わらず Mn^{2+} の方が Mn よりも安定であった。同様に、Cu をドーピングした場合の束縛エネルギーを見ると、 Cu^{2+} の方が Cu よりも安定であった。以上の束縛エネルギーの計算結果から、不純物が籠型構造の中心に入る内包型モデルの場合、Mn, Cu 共にイオンの状態の方が安定である事が示唆された。

一方、図3の固溶エネルギーを見ると、交換相関ポテンシャルに B3LYP を用いた場合、 Mn^{2+} の方が Mn よりも安定であり、PBE を用いた場合 Mn の方が Mn^{2+} より安定であるという異なる結果を示した。しかし、Cu をドーピングした場合の結果を見ると、交換相関ポテンシャルに関わらず Cu^{2+} の方が Cu よりも安定であった。交換相関ポテンシャルに PBE を用いた Mn をドーピングした場合の固溶エネルギーの計算結果のみ、内包型モデルの中心に含まれる不純物元素がイオンでなく、原子の状態のほうが安定であるという結果を示した。以上の計算結果から、一般的には不純物が籠型構造の中心に入る内包型モデルの場合、Mn, Cu 共にイオンの状態の方が安定である事が示唆された。

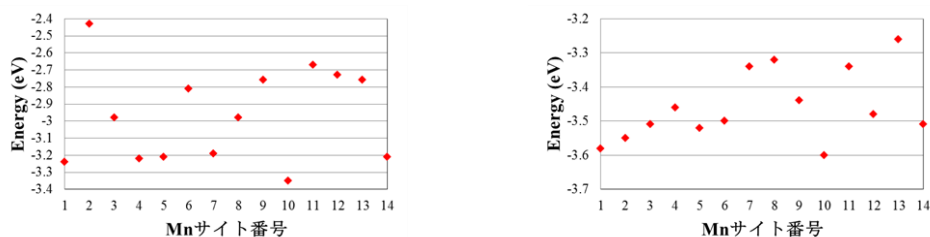


図2 Gaussian03 による $\text{Zn}_{13}\text{S}_{14}\text{:Mn}$ 固溶エネルギー計算 (それぞれ B3LYP (左) と PBE (右) を使用)

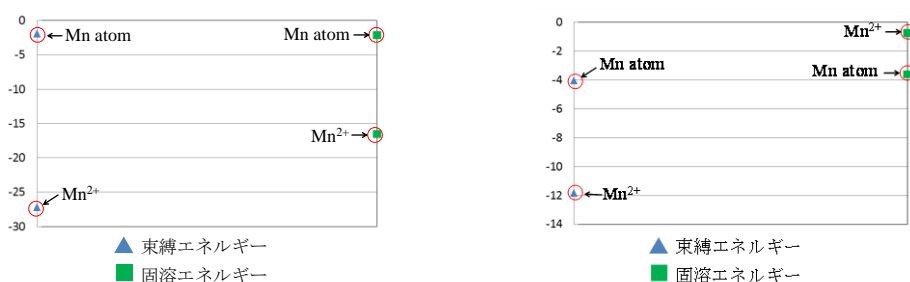


図3 Gaussian03 による $\text{Zn}_{14}\text{S}_{14}\text{:Mn}$ と $\text{Zn}_{14}\text{S}_{14}\text{:Mn}^{2+}$ の束縛エネルギー及び固溶エネルギー計算 (それぞれ B3LYP (左) と PBE (右) を使用)

- 1) W. Wang and F. Huang, Y. Xia and A. Wang, J.Lum. **128**, 610 (2007).
- 2) H. Hu and W. Zhang, Opt. Mater. **28**, 536(2006).